

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000791

International filing date: 21 January 2005 (21.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-199974  
Filing date: 07 July 2004 (07.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/000791

25.02.2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 4 年    7 月    7 日  
Date of Application:

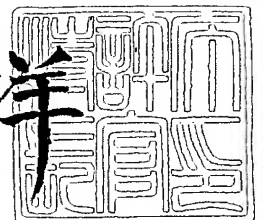
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 4 - 1 9 9 9 7 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 4 - 1 9 9 9 7 4 ]

出      願      人  
Applicant(s):                      株式会社トクヤマ  
  財団法人理工学振興会

2 0 0 5 年    2 月 1 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号    出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 0 2 9 2

【書類名】 特許願  
【整理番号】 TKP0407071  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 東北大学 多元物質科学研究  
    所内  
        【氏名】 福山 博之  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
        【氏名】 米田 武彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社トクヤマ内  
        【氏名】 佐藤 秀樹  
【特許出願人】  
    【代表出願人】  
        【識別番号】 000003182  
        【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ  
        【代表者】 中原 茂明  
        【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3 丁目 3 番 1 号 株式会社トクヤマ 知的財産  
                    部 電話 03-3499-8946  
【特許出願人】  
    【識別番号】 899000013  
    【氏名又は名称】 財団法人 理工学振興会  
    【代表者】 田中 郁三  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2004- 31731  
    【出願日】 平成16年 2月 9日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003584  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

金属または半金属の窒化物セラミックスからなり、少なくとも一部の面がプラズマに曝される環境で使用される耐プラズマ性部材であって、該プラズマに曝される面には、上記金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されており、且つ該酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部から直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々  $l$  (nm) 及び  $w$  (nm) としたときに、 $w$  が 20 nm 以上であり  $l$  が 500 nm 以上であり且つ  $w/l$  が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラックが、実質的に存在しないことを特徴とする耐プラズマ性部材。

**【請求項 2】**

酸化物層の厚さが 0.1 ~ 100  $\mu$ m であり、該酸化物層における前記窒化物セラミックスとの界面から少なくとも 20 nm の厚さの領域に空隙が実質的に存在しないことを特徴とする請求項 1 記載の耐プラズマ性部材。

**【請求項 3】**

金属または半金属の窒化物セラミックスからなり、少なくとも一部の面がプラズマに曝される環境で使用される耐プラズマ性部材であって、該プラズマに曝される面には、上記金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されており、且つ該酸化物層が、窒化物セラミックスからなる部材を酸素を実質的に固溶させない条件下で当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より 300 °C 低い温度以上の温度に加熱した後に加熱された当該部材を酸素ガスと接触させ、当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該部材の表面を酸化することにより形成されたものであることを特徴とする耐プラズマ性部材。

**【請求項 4】**

窒化物セラミックスが窒化アルミニウムであり、酸化物層が酸化アルミニウム層である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の耐プラズマ性部材。

**【請求項 5】**

プラズマ生成機構を備えた半導体または液晶製造装置におけるチャンバー構成部材である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の耐プラズマ性部材。

**【請求項 6】**

ウェハ保持器である請求項 5 記載の耐プラズマ性部材。

**【請求項 7】**

高周波導入用窓材である請求項 5 記載の耐プラズマ性部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】耐プラズマ性部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐プラズマ性部材、詳しくは、表面に酸化物層を有する窒化物セラミックス部材からなる耐プラズマ性部材に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体や液晶の製造装置においてチャンバー構成部材の多くは、耐熱性の必要性やウェハの汚染回避のためセラミックス材料により形成されている。現在、こうしたセラミックス材料の多くはアルミナセラミックスであるが、ウェハの大型化に伴うウェハ全面での均熱化のためには高熱伝導性を有する窒化アルミニウム等の窒化物セラミックスの利用が増加している。

【0003】

ところで、半導体や液晶の製造プロセスには、半導体ウェハや液晶用ガラス基板などのウェハに薄膜を形成したり、エッチング加工を施したりする処理工程があり、これらの工程では、該製造装置のチャンバー内に、ハロゲン系腐食性ガスの存在下でマイクロ波等の高周波を導入してプラズマを発生させて処理を遂行することが多い。ここで、ハロゲン系腐食性ガスなどのプラズマは高い腐食性を有している。また、上記チャンバー構成部材に窒化物セラミックスが使用されていると、その高熱伝導性のために該部材は高熱に曝されることになる。

【0004】

これらの結果、該チャンバー構成部材の表面にはセラミックスと反応したハロゲン化物が生成し、例えばそのハロゲン化物が塩化物の場合には融点が低いのでウェハ処理温度で昇華し表面の腐食が進み汚染の原因になるパーティクルが発生する。また、上記腐食がさらに進むと、大きな凹部ができ、チャンバー構成部材表面の形状安定性が悪化して、例えば該部材がウェハ保持器であった場合には、その保持の確実性を低下させるなど、各部材の性能発揮に支障をきたす問題があった。特に、こうした劣化の問題は、上記チャンバー構成部材のうち、静電チャックやサセプタなどのウェハ保持器やプラズマ生成機構からの高周波導入用窓材等において顕著であった。

【0005】

そこで、従来より、窒化物セラミックスからなるチャンバー構成部材の耐プラズマ性を改善するために、種々の手法が提案されており、その中の有効な手法として、窒化アルミニウム焼結体を大気中等の酸化性雰囲気中で加熱して表面に酸化アルミニウム層を形成する技術等が知られている（特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】特開平9-232409号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、窒化物セラミックスの表面に従来の方法でこれら酸化物層を形成した場合、形成された酸化物層は、緻密性が低く、比較的幅が広く枝分かれの多いクラックが数多く発生するものであった。そして、このような酸化物層を表面に有する窒化物セラミックスでは、耐プラズマ性の改善効果も十分ではなく、これをチャンバー構成部材として使用しても、前記した種々の問題において今一步満足できないものであった。

【0008】

以上の背景から、本発明は、表面に酸化物層を有する窒化物セラミックスにおいて、酸化物層の緻密性を向上させてプラズマに曝されても、セラミックス表面にパーティクルが発生せず、また、高い形状安定性を維持している優れた耐プラズマ性部材を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0009】

上記課題に鑑み、本発明者らは鋭意研究を続けてきた。その結果、窒化物セラミックスの特異な酸化機構を解明することに成功すると共に、従来の表面改質法では得られないような緻密な酸化物層を有する窒化物セラミックスを製造することに成功し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

すなわち、本発明は、金属または半金属の窒化物セラミックスからなり、少なくとも一部の面がプラズマに曝される環境で使用される耐プラズマ性部材であって、該プラズマに曝される面には、上記金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されており、且つ該酸化物層の表面には、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部から直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々  $l$  (nm) 及び  $w$  (nm) としたときに、 $w$  が 20 nm 以上であり  $l$  が 500 nm 以上であり且つ  $w/l$  が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラックが、実質的に存在しないことを特徴とする耐プラズマ性部材である。

## 【0011】

また、本発明は、金属または半金属の窒化物セラミックスからなり、少なくとも一部の面がプラズマに曝される環境で使用される耐プラズマ性部材であって、該プラズマに曝される面には、上記金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が形成されており、且つ該酸化物層が、窒化物セラミックスからなる部材を酸素を実質的に固溶させない条件下で当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃ 低い温度以上の温度に加熱した後に加熱された当該部材を酸素ガスと接触させ、当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該部材の表面を酸化することにより形成されたものであることを特徴とする耐プラズマ性部材も提供する。

## 【発明の効果】

## 【0012】

本発明の耐プラズマ性部材は、窒化アルミニウム等の窒化物セラミックスで形成されているにも関わらず、表面には、幅が広く枝分かれの多いクラックは形成されておらず緻密性が高いため、ハロゲン系腐食性ガスなどのプラズマに曝されても劣化が生じ難い。すなわち、こうしたプラズマに曝された場合において、表面の腐食による劣化が大きく低減できる。したがって、部材が半導体や液晶の製造プロセスにおいて使用されるチャンバー構成部材であった場合においては、表面の腐蝕によるパーティクルの発生が抑制でき、ウェハの汚染防止に大きな効果が発揮される。

## 【0013】

また、さらに、腐食が進んだ時に引き起こされる、部材表面の形状変化も抑制でき、例えば、上記チャンバー構成部材のウェハ保持器として使用した際には、ウェハ保持の確実性が長期間にわたって維持できる。

## 【0014】

その他、表面に緻密な酸化物層が形成されているため、内部への熱伝導の均一性も改善され、放熱性状や温度分布の均一化にも有効である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

本発明において、酸化物層が形成される窒化物セラミックスの素材は、金属又は半金属の窒化物で融点若しくは分解温度が後述する酸化開始温度以上のものであれば特に限定されず、公知の窒化物を使用することができる。本発明で好適に使用できる窒化物セラミックス素材を具体的に例示すれば、窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素等を挙げることができる。これらの中でも熱伝導率が高いという理由から窒化アルミニウムを使用するのが好適である。なお、本発明で使用する窒化物セラミックス素材は、単結晶或いは多結晶等の結晶性のもの、アモルファス、又は結晶相とアモルファス層が混在するもの、さら

には焼結助剤および必要に応じて他の添加剤を添加して窒化物セラミックス粉末を焼結した焼結体等が使用できる。本発明においては、有用性が高く、安価で入手も容易で、本発明の効果も大きいという理由から、窒化物セラミックス素材としては、予め任意の所定の形状に成形された窒化アルミニウム又は窒化珪素の焼結体を使用するのが好適である。

#### 【0016】

たとえば、窒化物セラミックス素材が窒化アルミニウム焼結体である場合には、窒化アルミニウム粉末にイットリア、カルシア、硝酸カルシウム及び炭酸バリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。また、窒化物セラミックスが窒化珪素焼結体である場合には、窒化珪素粉末に酸化マグネシウム、酸化第二クロム、アルミナ、イットリア、ジルコニア、窒化アルミニウム、炭化珪素、ホウ素及び窒化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加して定法により所定の形状に成形した後に焼結したもの及びこれを更に加工したものが好適に使用できる。

#### 【0017】

上記窒化物セラミックス素材において、プラズマに曝される面の表面に少なくとも形成される酸化物層は、その緻密性を低下させて耐プラズマ性を低下させるような特定クラック、即ち、「分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部からその直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々  $l$  (nm) 及び  $w$  (nm) としたときに、 $w$  が 20 nm 以上であり  $l$  が 500 nm 以上であり且つ  $w/l$  が 0.02 以上となるクラックユニットを有する分岐を有するクラック」が実質的に存在しないという特徴を有する。

#### 【0018】

上記特定クラックについて図を用いて更に詳しく説明すると、例えば分岐を有するクラック 1 が図1に示される様な形状を有する場合、2a~2e が各クラックユニットとなる。そして各クラックユニットについて  $l$ 、 $w$  及び  $w/l$  を求めたとき、 $w$  が 20 nm 以上であり  $l$  が 500 nm 以上であり且つ  $w/l$  が 0.02 以上、好ましくは 0.01 以上となるクラックユニットが1つでも存在する場合には、この分岐を有するクラック 1 は特定クラックとなる。また、 $w/l$  が 0.02 以上、好ましくは 0.01 以上のクラックユニットが全く存在しない場合にはその分岐を有するクラック 1 は特定クラックとはならない。

#### 【0019】

このような特定クラックが存在しないことは酸化物層の表面を走査型電子顕微鏡で観察することにより確認することができる。なお、特定クラックが実質的に存在しないとは、一つの試料について任意の視野（半径 30000 nm の視野）10箇所、好ましくは50箇所を観察したときに観察される特定クラックの数が、1視野当たりの平均で0.2以下、好ましくは0.1以下、最も好ましくは0.05以下であることを意味する。但し、下地の窒化物セラミックスの形状を反映し、或いは酸化膜の成長の仕方によって酸化物層の表面に凹凸ができることはしばしばあるが、このような場合に観測される凹部はクラックではなく、本発明に言うクラックとは、酸化物層の少なくとも表層部を不連続に切断する割れを意味する。

#### 【0020】

この表面に酸化物層を有する窒化物セラミックスは、上記したような良好な酸化物層を有するため、酸化物層を形成することにより期待される効果を十分に発揮することが可能であり、これを該酸化物層がプラズマに曝される部材として使用した場合には、優れた耐プラズマ性を有するものになる。

#### 【0021】

上記したような特定クラックを有さない緻密な酸化物層を有する窒化物セラミックスは、如何なる方法により製造しても良いが、通常は、次のような新規な製造方法により製造することができる。すなわち、昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく窒化物セラミ

ックス素材を当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以上の温度に加熱する工程（以下、この工程を単に「昇温工程」ともいう）、及び該工程で当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度に加熱された前記窒化物セラミックス素材の少なくともプラズマに曝される表面に酸素ガスを接触させた後、当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より高い温度に保持して当該窒化物セラミックスの表面を酸化して酸化物層を形成する工程（以下、この工程を単に「酸化工程」ともいう）を含む方法により製造することができる。

#### 【0022】

かかる新酸化法により、上記したような特定クラックを有さない緻密な酸化物層を有する窒化物セラミックスが得られる理由は、まず、従来の酸化法では昇温工程で雰囲気中の酸素が窒化物セラミックス素材中に固溶し、該素材の温度が酸化反応の反応開始温度に達すると固溶していた酸素が一気に反応するため下地と酸化物層との格子定数の違い等に起因する急激な応力発生によって酸化物層に前記したような特定クラックが発生してしまうことによると推定される。これに対して、新酸化法では、昇温は、雰囲気から酸素が窒化物セラミックス素材中に実質的に固溶しない状態で行われるため、基材の酸化反応は反応開始温度に達し酸素ガスと接触してから始まり、酸素の拡散律速で徐々に進行するので上記のような特定クラックが発生しないものと考えられる。なお、この新酸化法で酸化物層を形成した場合、形成される酸化物層の厚みが厚くなるとクラックが発生することもあるが、このときに発生するクラックは、幅が小さく枝分かれも少ないものであり、その数（単位面積当たりのクラック数）も従来法における特定クラックのそれと比べてはるかに少ない。しかも、こうしたクラックは、特定クラックと比較すると、耐プラズマ性の低下等を引き起こす程度もはるかに小さい。

#### 【0023】

このような作用機構の正当性は、以下に説明する窒化アルミニウムを酸素ガス雰囲気中で加熱して酸化したときの酸化挙動からも支持される。即ち、図2は、窒化アルミニウムを酸素雰囲気中で75℃/分の昇温速度で加熱したときの反応率の経時変化を示したものであり、上段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に熱重量分析による反応率（%）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっており、下段のグラフでは横軸に時間（秒）を、縦軸に示差熱分析により測定された発熱量を示すDTA（ $\Delta E/mV$ ）及び昇温パターンに対応する温度（K）をとっている。図2に示されるように、窒化アルミニウムを加熱していくと、室温から1100℃（1373K）までは、酸素を固溶するだけで、酸化は殆ど生じないが（I期）、温度が約1100℃に達すると、固溶していた酸素が一気に反応して $Al_2O_3$ （ $\alpha$ -アルミナ）に変化することにより、急激な重量の増加をもたらすと共に、大きな発熱が生じる（II期）。そして、このような急激な反応が収まるとその後の反応は緩やかに進行する（III期）。これに対し新酸化法では、I期に相当する酸素の固溶過程がないため、II期の急激な反応が起こらず始からIII期の穏やかな反応が起こる。なお、このような酸化機構は、窒化アルミニウムに限らず、その他の窒化物セラミックスにおいても適用される。

#### 【0024】

なお、本発明において酸化開始温度とは、酸化性ガス雰囲気下で窒化物セラミックスを加熱した場合に急激な酸化反応が開始される温度を意味し、本発明では、反応圧力下に酸素雰囲気中で窒化物セラミックスを1～100℃/分、好ましくは75℃/分の昇温速度で加熱したとき、窒化物セラミックスの酸化反応率が臨界的(critical)に変化する温度をいう。該酸化開始温度は上記条件で窒化物セラミックスを加熱する際の熱重量分析結果において急激な重量変化を開始する温度又は示差熱分析結果において急激な発熱を開始する温度として容易に特定することができる。例えば窒化アルミニウムの大気圧下における酸化開始温度は、図2に示される様に1100℃である。

#### 【0025】

上記製造方法では、先ず、昇温工程として、窒化物セラミックス素材を、昇温中に酸素を固溶させることなく、当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より300℃低い温度以



上の温度に加熱する。この処理に先立って、上記窒化物セラミックス素材は、目的とする耐プラズマ性部材の形状に加工しておくのが好ましいが、本発明では、加工前のブロック体或いは半加工品として前記製造方法に供して、表面に前記性状の酸化物層を形成した後、所望の形状の耐プラズマ性部材に加工しても良い。また、窒化物セラミックス素材は、前記製造方法を実施するに先立ち、表面の粗面化や研磨等の前処理を行っていてもよい。粗面化処理としてはアルカリ性水溶液によるエッチング、サンドブラスト等が挙げられる。また研磨処理としては砥粒を用いた研磨、電解インプロセスドレッシング研削法等を挙げることができる。また、形成される酸化物層を構成する酸化物（例えばアルミニウム酸化物や珪素酸化物）の焼結助剤となるような物質或いはその前駆体物質を予め窒化物セラミックスの表面に付着させておいてもよい。このような物質としては  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  等を挙げることができる。

#### 【0026】

ここで、酸素が窒化物セラミックス素材に固溶した状態とは、窒化物セラミックス素材の副格子位置に酸素原子がランダムに存在する状態を指す。また、昇温中に酸素を実質的に固溶させないとは、酸化工程において形成される酸化物層に特定クラックを発生させるような急激な酸化反応が起こるような酸素の固溶を防止するという意味であり、雰囲気中に極微量存在し得る酸素の固溶や窒化物セラミックス素材中に不純物や微量成分として含まれる酸化物中の酸素や昇温前に窒化物セラミックス素材を大気中に放置することによって収着した酸素が昇温中に拡散して固溶するといった、特定クラックの発生に影響を与えない程度の酸素の固溶は上記の「実質的な酸素の固溶」には含まれない。

#### 【0027】

酸素を実質的に固溶させることなく昇温するには、内部の雰囲気を制御することができる。酸素を実質的に含有しない雰囲気中で窒化物セラミックス素材を加熱する炉を用い、酸素ガスを実質的に含有しない雰囲気中で窒化物セラミックス素材を加熱すればよい。窒化物セラミックス素材が酸素を固溶するために必要な時間は短いものと考えられる。従って、昇温速度を速くすることにより、酸素の固溶を回避しようとしても効果がない。例えば、酸素ガス中で窒化物セラミックス素材を  $1300^\circ\text{C}/\text{分}$  という高速度で昇温させても、特定クラックの生成抑制効果は十分なものではなかった。このため、加熱速度を上げることで、酸素の固溶を防止しようとすることは、短時間で酸素が固溶するため、有効ではない。

#### 【0028】

前記昇温工程においては、窒化物セラミックスの酸化開始温度より  $300^\circ\text{C}$  低い温度までは、窒化アルミニウム素材中に酸素が固溶しないような雰囲気、即ち酸素ガスを実質的に含有しない雰囲気に窒化アルミニウム素材をおけば良い。このような雰囲気は特に限定されず、例えば不活性ガス雰囲気或いは真空雰囲気が挙げられるが、加熱炉の構造が簡単であるという理由から不活性ガス雰囲気を採用するのが好適である。不活性ガスとしては窒素ガス、 $\text{Ar}$  ガス等が使用できるが、入手の容易さ及び同一純度の不活性ガスであっても窒素ガスの方が酸素を固溶させない効果が高いという理由から窒素ガスを使用するのが好適である。これら不活性ガスは、純度  $99.999\%$  以上、より好ましくは  $99.9999\%$  以上、最も好ましくは  $99.99995\%$  以上の高純度不活性ガスを用いるのが好ましい。

#### 【0029】

この昇温工程において、得られる表面に酸化物層を有する窒化物セラミックス素材の耐プラズマ性をより向上させるためには、炉内の実際の雰囲気を、昇温・加熱時に炉壁や被処理物となる窒化物セラミックス素材から放出されるガスの影響までも可及的に排除して加熱するのが好ましい。すなわち、上記の如くに加熱時の雰囲気を窒素ガス等の不活性ガス雰囲気とすることにより、酸化時に上記特定クラックの発生を効果的に抑止することができるが、それだけでは、より高度な耐プラズマ性が求められる場合には十分ではなく、こうした場合には、該放出ガスに含まれる酸素分子、さらには酸素ガスと同様に耐プラズマ性の低下を引き起こす原因となる水分子等を可及的に少なくするのが好ましい。

#### 【0030】

具体的には、 $1\text{ m}^3$  に含まれる加熱時の雰囲気ガスの組成を、酸化性ガスの合計モル数が  $0.5\text{ mmol}$  ( $0.00112\text{ vol. \%}$ ) 以下にするのが好ましい。ここで、酸化性ガスとは酸素ガス、水蒸気、二酸化炭素ガス、一酸化炭素ガス等の窒化物セラミックスを酸化する能力を有するガスを意味する。効果の観点から、加熱時の雰囲気中に含まれる酸化性ガスの合計濃度、特に酸素及び水蒸気の合計濃度は  $0.1\text{ mmol/m}^3$  以下、特に  $0.01\text{ mmol/m}^3$  以下であるのが好適である。加熱時の雰囲気ガスの組成は炉から流出したガスを分析することにより確認することができる。

なお、上記昇温工程において、加熱開始してから窒化物セラミックス素材の温度がさほど高くない間は雰囲気制御を厳密に行なう必要はないが、少なくとも窒化物セラミックス素材の温度が  $100^\circ\text{C}$  以上、より好ましくは  $200^\circ\text{C}$  以上となる加熱過程における雰囲気は、酸化性ガスの合計濃度が上記した範囲となるように管理するのが好ましい。

#### 【0031】

このようにして昇温する際の雰囲気中に含まれる酸化性ガスの濃度を高度に制御した場合には、得られる表面に酸化物層を有する窒化物セラミックスは、前記したような特定クラックが見られないというマクロ構造的な特徴を有することに加えて、酸化物層における窒化物セラミックス基材との界面近傍の領域に空隙が全く見られないというミクロ構造的な特徴を有する。すなわち、かかる窒化物セラミックスは、通常は  $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  の厚さである酸化物層における前記窒化物セラミックスと前記酸化物層の界面から少なくとも  $20\text{ nm}$  の厚さの領域に空隙が実質的に存在しないという特徴を有する。このような窒化物セラミックスは、窒化物セラミックス基材と酸化物層との密着強度が非常に高く、これに起因して、機械的強度だけでなく耐プラズマ性も大きく改善される。

#### 【0032】

この酸化物層の窒化物セラミックス基材との界面近傍における空隙若しくは気泡が実質的に存在しない領域（以下、空隙非存在領域ともいう。）は、界面からある厚さをもって酸化物層の全面に広がる層状の領域であり、その厚さは酸化物層全体の層厚によらず、 $20\sim 100\text{ nm}$  の厚さである。ここで空隙若しくは気泡が実質的に存在しないとは、上記空隙非存在領域における空隙率（該領域の全体に占める空隙の体積の割合）が  $5\%$  以下、好ましくは  $3\%$  以下、特に好ましくは  $1\%$  以下であることを意味する。上記空隙非存在領域以外の酸化物層領域、特に表層近傍を除く領域には径が  $50\sim 100\text{ nm}$  程度の大きさの空隙が多く見られるのに対し、該空隙非存在領域ではそのような空隙が殆ど見られず、空隙があったとしてもその径が  $5\text{ nm}$  以下、好ましくは  $1\text{ nm}$  以下のものが殆どである。なお、酸化物層の表層部分については、酸化物層の厚さが厚くなると、空隙が減少し、径が大きくなる傾向が見られる。

#### 【0033】

空隙非存在領域の存在は、試料の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）観察することにより確認することができる。この場合、空隙は、TEM写真において白い若しくは薄い色のゆがんだ楕円状（場合によっては多角形の形状に見えることもある）の模様として観察されるが、観察試料の厚さが不均一である場合には判別が困難である。このため、TEM観察を行なう場合の試料の厚さは  $50\sim 100\text{ nm}$  の範囲で均一な厚さとする必要がある。このような試料の作成は、次のようにして行なうことができる。即ち、TEM観察用の試料作製に広く用いられている集束イオンビーム（FIB）装置において、加速したガリウムイオンで試料の研削を行い、試料表面から見て横幅  $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、縦  $50\sim 100\text{ nm}$  の領域を残すように周囲を研削する。研削領域の確認は、ガリウムイオンを照射した際に試料から発生する二次電子を検出して像を取得する走査型イオン顕微鏡（SIM）により可能である。一般的にSIMはFIB装置に付随しており、このSIM観察によって正確に研削領域を確認することができ、TEM観察を行なう場合の試料の厚さを  $50\sim 100\text{ nm}$  の範囲で均一な厚さとすることが可能になる。

#### 【0034】

上記の如く雰囲気中に含まれる酸化性ガスの濃度を制御する方法は、特に制限されるものではないが、加熱処理前に窒化物セラミックス素材を導入した炉内を真空脱気するとい

うディーガス (degas) 処理をしてから超高純度不活性ガスを導入して加熱を開始する方法が好ましい。このようなディーガス (degas) 処理を行わない場合には昇温・加熱時に炉壁や窒化物セラミックス素材から酸素や水蒸気を始めとした酸化性ガスが放出されるので不活性ガス純度は低下し、加熱時の雰囲気ガスの組成は導入したガスの組成とは同じにはならない。

#### 【0035】

ディーガス (degas) 処理を行なった後に炉内を純度 99.999% 以上、より好ましくは 99.9999% 以上、最も好ましくは 99.99995% 以上の高純度不活性ガスで十分に置換してから当該不活性ガスの流通下で加熱するか又は加熱時の炉内の圧力を常に 100 Pa 以下、好ましくは 40 Pa 以下、最も好ましくは 20 Pa 以下の圧力に保って加熱するのが好適である。ディーガス (degas) 処理の方法は、表面に吸着している若しくは内部に吸収されているガスを脱離させることができる方法であれば特に限定されず、室温～100℃の範囲で、ガスの脱離がなくなるまで減圧下で脱気するのが好適である。脱気時の減圧度 (炉内の圧力) は特に限定されないが、100 Pa 以下、特に 40 Pa 以下であるのが好適であり、20 Pa 以下とするのが最も好ましい。

#### 【0036】

上記製法においては、窒化物セラミックス素材の酸化が開始されるまでは該素材中に酸素を実質的に拡散させないことが重要である。このためには酸化開始温度までは上記のような雰囲気中で加熱するのが好ましいが、少なくとも素材である窒化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度に加熱した場合には、系内 (炉内) に酸素ガスを導入しても昇温速度を制御することにより (実用的に制御可能な昇温速度の範囲、例えば 10～80℃/分、好ましくは 30～50℃/分で昇温しても) 問題となるような酸素の拡散を起さず、且つ窒化物セラミックス素材に大きなダメージを与えることなく酸化反応開始温度まで昇温することが可能である。

#### 【0037】

昇温工程を窒化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃を超えて低い温度まで昇温された状態で終え酸化工程に移った場合、該酸化工程において、酸化物層の形成に悪影響を及ぼす酸素の拡散が生じるようになり、その場合、窒化物セラミックス素材にクラックが発生するという問題が生じるおそれがある。用いる炉の性能や窒化物セラミックスの形状にもよるが、窒化物セラミックス素材は前記雰囲気中で窒化物セラミックスの酸化開始温度より 100℃低い温度以上、特に窒化物セラミックスの酸化開始温度以上に加熱するのが好適である。

#### 【0038】

以上の昇温工程に続いて、酸化工程では、上記のようにして昇温中に酸素を実質的に固溶させることなく窒化物セラミックス素材を、当該窒化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度に加熱された状態で、酸素ガスと接触させる。この操作により、当該窒化物セラミックス素材の表面を酸化して酸化物層を形成する。

#### 【0039】

ここで、所定の温度に加熱された窒化物セラミックス素材を酸素ガスと接触させる方法は特に限定されず、該窒化物セラミックス素材の温度をモニターし、その温度が所定の温度に達したことを確認した後に炉内に酸素ガス又は酸素ガスを含むガスを導入し、これらガスの存在下で窒化物セラミックス素材を酸化開始温度以上の温度に保持すればよい。窒化物セラミックス素材と酸素ガスとの接触を開始する温度は窒化物セラミックスの酸化開始温度より 300℃低い温度以上の温度であれば、良好な酸化物層を形成することができるが、より確実に良好な酸化物層が得られるという理由から、窒化物セラミックスの酸化開始温度より 100℃低い温度以上、特に窒化物セラミックスの酸化開始温度以上であるのが好適である。

#### 【0040】

上記酸化工程で窒化物セラミックス素材を酸化するために使用する酸素ガス又は酸素ガスを含むガス (以下酸化用ガスともいう。) としては、得られる酸化物層に欠陥が少ない

という観点から露点が $-50^{\circ}\text{C}$ 以下のガスを使用するのが好適であり、 $-70^{\circ}\text{C}$ 以下の露点を有するものを使用するのが最も好ましい。たとえば、超高純度酸素ガス、超高純度酸素ガスを超高純度不活性ガスで希釈した混合ガス、脱水処理した空気等が好適に使用できる。酸化用ガス中の酸素ガス濃度は、酸化物層の形成速度に影響を与え、一般に酸素濃度が高いほど酸化物層の形成速度は速くなる。このため、効率の観点から酸化用ガスとしては酸素濃度が50 vol. %以上、特に99 vol. %以上のものを用いるのが好適である。

#### 【0041】

酸化工程においては、窒化物セラミックス素材を酸化開始温度以上の温度で酸化用ガスと接触させる必要があるが、酸化温度が高すぎる場合にはエネルギーコストが高くなるばかりでなく酸化物層の厚さの制御が困難となるので酸化開始温度より $500^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下、特に酸化開始温度より $300^{\circ}\text{C}$ 高い温度以下とするのが好適である。また、酸化時間は、使用する酸化用ガスの酸素濃度、酸化温度及び得ようとする酸化物層の厚さに応じて適宜決定すればよい。例えば厚さ $1000\sim3000\text{nm}$ の $\alpha$ -アルミナ層を有する窒化アルミニウムを得るためには、通常0.5～50時間酸化開始温度より高い温度で保持すればよい。なお、酸化工程で形成される酸化物層は窒化物セラミックスの構成成分である金属又は半金属の酸化物からなるが、該酸化物層には窒化物セラミックスの種類に応じて窒素等が固溶していてもよい。

上記酸化工程終了後は、酸化処理された窒化物セラミックス素材を冷却して炉内から取り出せばよい。また、冷却時に窒化物セラミックスや酸化物層が損傷しないように徐冷するのが好適である。

#### 【0042】

斯様な方法により、特定クラックを有さない緻密な酸化物層を有する窒化物セラミックスが効率的に製造できる。本発明において、このようにして製造された表面に酸化物層を有する窒化物セラミックスが使用される耐プラズマ性部材は、少なくとも一部の面がプラズマに曝される環境で使用される部材であれば制限なく適用でき、該酸化物層が形成された面を上記プラズマに曝される面として使用される。プラズマを生成させる気体としては、酸素、アルゴン、窒素、ヘリウム等の公知のものが制限なく採用できる。具体的には、プラズマ重合装置、プラズマ溶射装置、プラズマエッチング装置等のチャンバー内にマイクロ波、ミリ波等の $10\text{MHz}\sim300\text{GHz}$ 、特に $1\sim100\text{GHz}$ の高周波を導入してプラズマを生成させる装置のチャンバー構成部材として使用される。

#### 【0043】

好適には、半導体や液晶の製造プロセスにおける、半導体ウェハや液晶用ガラス基板などのウェハに薄膜を形成したり、エッチング加工を施したりする工程で使用される、プラズマ生成機構を備えた製造装置のチャンバー構成部材であるのが好ましい。これらの装置では、プラズマは、通常、ハロゲン系腐食性ガスの存在下で生成させられるため、上記プラズマに曝されることによるチャンバー構成部材の劣化の問題は大きく促進され、腐食による部材表面でのパーティクルの発生や、さらに腐食が進んだ時の形状変化が激しく生じるため、本発明の効果がより顕著に発揮される。

#### 【0044】

こうしたプラズマ生成機構を備えた半導体または液晶製造装置におけるチャンバー構成部材の中でも、ウェハを保持するためにサセプタや静電チャックなどのウェハ保持器に適用するのが特に好ましい。ここで、サセプタは、円盤状をした基体からなり、上記基体の保持面にウェハを載置するとともに、リング状をしたクランプリングでもってウェハの周縁部を押さえ付けて保持するようにしたものであり、また、静電チャックは、円盤状をした基体の内部に電極を埋設したもので、上記基体の保持面にウェハを載置し、ウェハと電極との間に電圧を印加することで、ウェハを保持面上に静電吸着させて保持するようにしたものである。

#### 【0045】

また、上記チャンバー構成部材としては、プラズマを生成させるための高周波導入用窓

材も、該部材はプラズマの影響を特に受けやすいため好適である。その他、上記チャンバー構成部材としては、高周波結合アンテナ、チャンバー内の監視窓、チャンバー内の内壁材等としても良好に使用できる。

#### 【0046】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0047】

##### 実施例 1

窒化アルミニウム粉末（株）トクヤマ製、Hグレード）100重量部、焼結助剤として酸化イットリウム微粉末5重量部及び有機バインダーとしてアクリル酸メチルエステル4重量部より成る組成物を圧力500 kg/cm<sup>2</sup>で1軸プレス成形することにより、直径360 mm、厚み16 mmのグリーン体を得た。

#### 【0048】

このように得られたグリーン体を脱脂して有機バインダーを除去した後、窒化ホウ素製の密閉型焼成容器に入れ、窒素雰囲気中、1850℃の条件で焼成して、相対密度98%以上、177 W/m・Kの緻密な窒化アルミニウム焼結体を得た。

#### 【0049】

窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率は、理学電機（株）製の熱定数測定装置PS-7を使用して、レーザーフラッシュ法により測定した。厚み補正は検量線により行った。

#### 【0050】

得られた窒化アルミニウム焼結体を加工し、直径160 mm、厚み5 mm、ウェハ搭載面の表面粗さがRa=0.05 μm以下、その他の加工面の粗さがRa=0.8 μmであり、周縁に3ヶのピン穴が形成された円形の窒化アルミニウム製サセプタ（ウェハ保持器）を得た。

#### 【0051】

このサセプタを、内径200 mm、長さ1100 mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉内に、ウェハ搭載面を上に向けて導入し、炉内をロータリー真空ポンプにて50 Pa以下に減圧した後、窒素ガス（純度99.99995%、露点-80℃）で復圧置換し、流速2（1/分）の窒素流通下で1200℃まで昇温した（昇温速度：3.3℃/分）。基板付近温度が1200℃に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス（純度99.999%、露点-80℃）を流速1（1/分）で流通させ、そのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し（降温速度3.3℃/分）、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

#### 【0052】

昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ（島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A、検出器：TCD、カラム：ジーエルサイエンス株式会社製SUS3φ×2 m、充填剤モレキュラーシーブ13X-S 60/80）に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時にはいずれの温度領域においても窒素以外の成分は検出されなかった。酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

#### 【0053】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ（試料）のウェハ搭載面について、X線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析を行った。各種分析の詳細を以下に示す。

#### 【0054】

〔XRDによる反応生成物の同定〕

該試料のウェハ搭載面について、X線回折装置（理学電機株式会社製X線回折装置RINT1200）を用いてXRD測定を行ったところ、その回折パターンから該試料の酸化

物層は $\alpha$ -アルミナであることが確認された。なお測定は、入射X線Cu-K $\alpha$ 線、管電圧40kV、管電流40mA、受光スリット0.15mm、モノクロ受光スリット0.60mmで行った。

#### 【0055】

##### 〔SEMによる表面観察〕

該試料をダイヤモンドカッターにて5mm×5mmに切断した後、ウェハ搭載面を上にして観察用試料台にカーボンテープを用いて固定した。これをイオンスパッタリング装置（日本電子株式会社製マグネトロンスパッタリング装置JUC-5000）を用いてPtコーティングし、FE-SEM（日本電子株式会社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡JSM-6400）にて該試料の酸化物層表面の観察を行った。観察は加速電圧15kV、プローブ電流 $5 \times 10^{-11}$ A、エミッション電流8 $\mu$ A、倍率20,000倍で行い、任意の視野（半径30000nmの視野）を50視野観察し、同箇所を写真撮影した。典型的な写真を図3に、そのイラストを図4に示す。図3に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様は観察されたがクラックは観察されなかった。なお、他の何れの視野においても特定クラックは観測されなかった。また、試料の破断面のSEM観察により酸化物層の厚さを求めたところ、その厚さは平均で1000nmであった。

#### 【0056】

##### 〔TEMによる観察〕

まず観察用試料を下記方法で作製した。すなわち株式会社ディスコ製ダイシング装置（DAD320）を用いて試料をウェハ搭載面から見て横1mm、縦50 $\mu$ mの直方体の形状に切断し、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製集束イオンビーム装置（SMI2200）にて、断面観察のための加工を行った。加速電圧は全て30kVで行った。走査型イオン顕微鏡（SIM）で直方体状の試料表面を観察しながら、縦50 $\mu$ mを70nmになるまで周囲を研削した。研削する横幅は任意であるが、今回は20 $\mu$ mとした。研削する深さは、試料断面のSIM観察で酸化物層全体と窒化物セラミックの一部（約1 $\mu$ m）が観察できる深さに設定した。

#### 【0057】

次にFEI社製電界放射型透過型電子顕微鏡（TECNAI F20）にて、加速電圧200kV、スポットサイズ1、Gun Lens1、対物絞り100 $\mu$ mで観察した。観察倍率は50000倍にて酸化物層と窒化物セラミックの界面付近の観察を行い、同箇所を写真撮影した。試料の典型的な写真を図5に、そのイラストを図6に示す。図5に示されるように、酸化物層には楕円状の気泡（若しくは空隙）が観察されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ43nmの気泡が実質的に存在しない領域（層）が確認された。

#### 【0058】

また、上記表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を以下の試験I及びIIにより評価した。

#### 【0059】

##### 〔試料のウェハ搭載面の耐食性試験I〕

サセプタを10mm角に切り出し、ウェハ搭載面を上向きにして、プラズマリアクター装置内の電極に載せた。そして、装置内に塩素ガスとアルゴンガスの1:1混合ガスを流し、チャンバー内を20mTorrの圧力に保持して、100Wの電力で高周波プラズマを発生させ、1時間エッチングした。処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は0.2 $\mu$ m/hr以下であった。

#### 【0060】

さらに、上記耐食性試験後、試料のプラズマに曝された表面状態について、SEMにより観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されず良好であった。

#### 【0061】

##### 〔試料のウェハ搭載面の耐食性試験II（過酷条件）〕



サセプタを10mm角に切り出し、ウェハ搭載面を上向きにして、その半面をカプトンテープでマスキングして、プラズマリアクター装置内の電極に載せた。そして、装置内に塩素ガスとアルゴンガスの20:1混合ガスを流し、チャンバー内を560mTorrの圧力に保持して、114Wの電力で高周波プラズマを発生させ、5分間エッチングした。処理後において、ウェハ搭載面のカプトンテープを剥がし、マスキングされていた面とエッチングされた面の高低差を測定したところ0.25 $\mu$ mであった。

また、上記サセプタのエッチングされた面の任意の視野(40 $\mu$ m $\times$ 30 $\mu$ m)について、電子顕微鏡(日立走査電子顕微鏡S-2150)を用いて表面状態を観察し、カプトンテープでマスキングした部分、すなわち、プラズマ処理前の表面とプラズマに暴露された表面の状態を比較した。観察は、加速電圧25kV、エミッション電流90 $\mu$ A、倍率3000倍でおこなった。プラズマ処理前の表面状態の写真を図7、プラズマ処理後の表面状態の写真を図8として示した。また、対象として、本実施例と同じ方法で製造した窒化アルミニウム焼結体を加工したものではあるが、表面酸化は行っていない表面に酸化層を有しない窒化アルミニウム製サセプタについて、同様のプラズマ処理試験の前後における各表面状態のSEM観察を行った。該表面に酸化層を有しない窒化アルミニウム製サセプタのプラズマ処理前の表面状態の写真を図9、プラズマ処理後の表面状態の写真を図10として示した。

#### 【0062】

図7~10の写真の対比から明らかなように、まず、表面に酸化層を有しない窒化アルミニウム製サセプタ(対象試料)では、プラズマ処理により、内部の窒化アルミニウムの粒界が観察できるまでに、その表面が大きく侵食されていた。これに対して、本実施例で得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタでは、プラズマ処理を受けても、酸化物層表面に存在していた隆起したスジ状模様が消失し表面の平滑性が増してはいるものの、窒化アルミニウムの下地は該酸化物層により良好に保護された状態が維持されていた。

#### 実施例2

実施例1の窒化アルミニウム製サセプタを、実施例1と同じ装置を用い、保持時間を10時間に変更する以外は全て実施例1と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

#### 【0063】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、X線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定の回折パターンから、該試料の酸化物層は $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、SEMによる表面観察結果を図11(写真)および図12(図11のイラスト)に、TEMによる酸化物層の断面観察結果を図13(写真)および図14(図13のイラスト)に示す。図11に示される様に、酸化物層の表面には隆起による筋状の模様の他、特定クラックに該当しない軽微なクラック(枝分かれのない幅の細いクラック)が観察された。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたところ、上記したような特定クラックに該当しない軽微なクラックが観察された領域はごく一部に止まり、何れの視野においても特定クラックは観察されなかった。また、図13に示される様に、酸化物層には楕円状の気泡(若しくは空隙)が観測されたが、酸化物層の下地との界面近傍には平均厚さ75nmの気泡が実質的に存在しない領域(層)が確認された。なお、酸化物層の厚さは平均で3200nmであった。

#### 【0064】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を、実施例1と同じ方法で評価した。

#### 【0065】

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は0.2 $\mu$ m/hr以下であった。さらに、上記耐食性試験後、試料のプラズマに曝された表面状態について、SEMにより観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察さ

れず良好であった。

#### 【0066】

また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスクングされていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25\mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例1と同様に良好なものであった。

#### 【0067】

##### 実施例3

窒化アルミニウム粉末（（株）トクヤマ製、Hグレード）100重量部、及び有機バインダーとしてアクリル酸メチルエステル4重量部より成る組成物を圧力 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ で1軸プレス成形することにより、直径360mm、厚み16mmのグリーン体を得た。

#### 【0068】

このように得られたグリーン体を脱脂して有機バインダーを除去した後、窒化ホウ素製の密閉型焼成容器に入れ、窒素雰囲気中、 $1875^\circ\text{C}$ の条件で焼成して、相対密度98%以上、熱伝導率が $90\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ の緻密な窒化アルミニウム焼結体を得た。

#### 【0069】

得られた窒化アルミニウム焼結体を加工し、直径160mm、厚み5mm、ウェハ搭載面の表面粗さが $R_a=0.05\mu\text{m}$ 以下、その他の加工面の粗さが $R_a=0.8\mu\text{m}$ である実施例1と同様の形状の窒化アルミニウム製サセプタ（ウェハ保持器）を得た。

#### 【0070】

この窒化アルミニウム製サセプタを実施例1と同じ装置を用い、実施例1と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

#### 【0071】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ（試料）のウェハ搭載面について、X線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析を行った。

#### 【0072】

その結果、XRD測定の回折パターンから、該試料の酸化物層は $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また該試料表面を実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料について表面SEM観察を行ったところ、任意の50視野において特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、窒化アルミニウム界面と酸化物層との界面近傍に約50nmの厚さの空隙非存在領域が存在することが判明した。

#### 【0073】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を、実施例1と同じ方法で評価した。

#### 【0074】

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されなかった。

#### 【0075】

また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスクングされていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25\mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例1と同様に良好なものであった。

#### 【0076】

##### 実施例4

実施例1の窒化アルミニウム焼結体を加工し、直径160mm、厚み5mm、両平面の表面粗さが $R_a=0.05\mu\text{m}$ 以下、その他の加工面の粗さが $R_a=0.8\mu\text{m}$ である円形の窒化アルミニウム製高周波導入用窓材を得た。



## 【0077】

この窒化アルミニウム製高周波導入用窓材を実施例1と同じ装置を用い、チャンバー内面側表面を上に向けて炉内に固定して、実施例1と同じ条件で酸化し、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製高周波導入用窓材を得た。得られた表面酸化窒化アルミニウム製高周波導入用窓材（試料）のチャンバー内面側表面について、X線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析を行った。

## 【0078】

その結果、XRD測定の結果から、該試料の酸化物層は $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また該試料表面を実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料表面SEM観察を行ったところ、特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに実施例1と同装置、同試料作製方法、同観察条件で該試料酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、窒化アルミニウム界面と酸化物層との界面近傍に約55nmの厚さの空隙非存在領域が存在することが判明した。

## 【0079】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製高周波導入用窓材の耐食性を実施例1に準じた方法で評価した。なお、試験I及びIIにおいて、上記窓材は、使用時にプラズマに曝される面を上向きにしてプラズマリアクター装置内の電極に載せて試験を行った。

## 【0080】

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2\mu\text{m/hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、酸化物層の部分的な脱落等は観察されなかった。

## 【0081】

また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マスクングされていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25\mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例1と同様に良好なものであった。

## 【0082】

## 実施例5

実施例1で使用したものと同様の窒化アルミニウム製サセプタを、内径200mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉内に、ウェハ搭載面を上に向けて導入し、流速2（1/分）の窒素ガス（純度99.99995%、露点 $-80^{\circ}\text{C}$ ）、窒素流通下で1200 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温した（昇温速度： $3.3^{\circ}\text{C/分}$ ）。サセプタ付近温度が1200 $^{\circ}\text{C}$ に達したのを確認してから窒素ガスの流通を停止し、代わりに酸素ガス（純度99.999%、露点 $-80^{\circ}\text{C}$ ）を流速1（1/分）で流通させ、そのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し（降温速度 $3.3^{\circ}\text{C/分}$ ）、本発明の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た。

## 【0083】

昇温開始と同時に炉から排出されるガスをガスクロマトグラフ（島津製作所製パーソナルガスクロマトグラフGC-8A）に導入し、ガス成分を経時的に分析した。昇温時には窒素の他、微量の酸素及び水が検出された。別途作成した検量線を用いて、サセプタ温度が1000 $^{\circ}\text{C}$ に達したときに排出されたガス中の酸素及び水の量を定量したところ酸素及び水の濃度は、酸素が $1.2\text{mmol/m}^3$ （0.0027vol.%）であり、水が $1.0\text{mmol/m}^3$ （0.0022vol.%）であった。両方の和が $0.5\text{mmol/m}^3$ を超えることで酸化物層の下地との界面近傍に気泡（若しくは空隙）が発生すると考えられた。また、酸素を流通させ始めてから10分経過したところで排ガスを分析したところ、流通ガスである酸素の他、反応過程で生成したと考えられる窒素が検出された。窒素のピークは酸素流通開始後が最も高く、温度保持時間が経過するにつれてやや減少した。

## 【0084】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ（試料）のウェハ搭載面について、実施例1と同様にX線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）及び透過型電子顕微鏡（

TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定 of 回折パターンから何れの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、試料表面SEM観察を行ったところ、任意の50視野において特定クラックは存在せず、極めて緻密な酸化物層であることが判明した。さらに酸化物層の断面TEM観察を行ったところ、酸化物層全体にわたり空隙若しくは気泡が存在することが確認された。

#### 【0085】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を、実施例1と同じ方法で評価した。

#### 【0086】

まず、耐食性試験Iにおいて、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は $0.2\mu\text{m/hr}$ 以下であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEMにより表面観察したところ、僅かながら酸化物層の部分的な脱落が観察された。

#### 【0087】

また、耐食性試験IIにおいて、プラズマ処理後の、マス킹されていた面とエッチングされた面の高低差は $0.25\mu\text{m}$ であった。プラズマ処理前後の表面状態のSEM観察の結果も、実施例1と同様に良好なものであった。

#### 【0088】

##### 比較例1および2

実施例1で使用したものと同様の窒化アルミニウム製サセプタを、内径200mm、長さ1100mmのムライトセラミックスを炉心管とする高温雰囲気炉内に導入し、流速2(1/分)のdry-air流通下で1200℃まで昇温した(昇温速度: $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ )。サセプタ付近温度が1200℃に達したのを確認してからそのまま1時間保持してサセプタの表面を酸化した。酸化終了後室温まで冷却し(降温速度 $3.3^\circ\text{C}/\text{分}$ )、表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た(比較例1)。また、保持時間を10時間に変更する以外は全て比較例1と同じ条件で酸化し、表面酸化窒化アルミニウム製サセプタを得た(比較例2)。

#### 【0089】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタ(試料)のウェハ搭載面について、実施例1と同様にX線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)及び透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて分析を行った。その結果、XRD測定 of 回折パターンから何れの試料の酸化物層とも $\alpha$ -アルミナであることが確認された。また、酸化物層の厚さは比較例1の試料が平均で1400nmであり、比較例2の試料が平均で16000nmであった。

#### 【0090】

また、比較例1の試料のSEMによる表面観察結果を図15(写真)および図16(図15のイラスト)に、比較例2の試料のSEMによる表面観察結果を図17(写真)および図18(図17のイラスト)に示す。また、図15および図17に示される様に、両試料の酸化物層表面には隆起による筋状の模様他に特定クラックが観察された。因みにSEM写真に基づいて各試料の酸化物層表面に存在するクラックについて最も大きな $w/l$ を示すクラックユニットにおける $w$ 、 $l$ 及び $w/l$ は、比較例1の試料では $w=120\text{nm}$ 、 $l=2800\text{nm}$ 、 $w/l=0.04$ であり、比較例2の試料では $w=150\text{nm}$ 、 $l=3500\text{nm}$ 、 $w/l=0.04$ であった。また、任意の視野(半径30000nmの視野)50箇所について同様の観察をしたところ、比較例1については合計33個、比較例2については合計36個の特定クラックが観察された。

#### 【0091】

また、比較例1の試料のTEMによる断面観察結果を図19(写真)および図20(図19のイラスト)に、比較例2の試料のTEMによる断面観察結果を図21(写真)および図22(図21のイラスト)に示す。図19及び21に示される様に、何れの酸化物層においても楕円状の気泡(若しくは空隙)が観察された。そして、実施例1及び2とは異なり、何れの試料においても気泡は酸化物層の下地との界面近傍にも確認された。

#### 【0092】

得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタのウェハ搭載面の耐食性を実施例 1 と同じ方法で評価した。

【0093】

まず、耐食性試験 I において、プラズマ処理前後の重量変化から求めたエッチング速度は、比較例 1 が  $0.6 \mu\text{m/hr}$ 、比較例 2 が  $1 \mu\text{m/hr}$  であった。さらに、上記耐食性試験後、その試料表面について、SEM により表面観察したところ、比較例 1 および比較例 2 共に酸化物層に部分的な脱落が観察された。

【0094】

また、耐食性試験 II において、プラズマ処理後の、マスクングされていた面とエッチングされた面の高低差は、比較例 1 が  $0.36 \mu\text{m}$  であり、比較例 2 が  $0.40 \mu\text{m}$  であった。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図 1】本図は、特定クラックを説明するための図である。

【図 2】本図は、酸素ガス雰囲気中で窒化アルミニウム素材を加熱したときの反応率及び DTA の変化パターンを示すグラフである。

【図 3】本図は、実施例 1 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 4】本図は、図 3 の SEM 写真のスケッチである。

【図 5】本図は、実施例 1 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面の TEM 写真である。

【図 6】本図は、図 5 の TEM 写真のスケッチである。

【図 7】本図は、実施例 1 で得られた表面酸化窒化アルミニウム製サセプタに対して、耐食試験 II を実施する際のプラズマ処理前の表面状態を示す SEM 写真である。

【図 8】本図は、上記図 7 の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタにおいて、プラズマ処理後の表面状態を示す SEM 写真である。

【図 9】本図は、表面に酸化層を有しない窒化アルミニウム製サセプタに対して、耐食試験 II を実施する際のプラズマ処理前の表面状態を示す SEM 写真である。

【図 10】本図は、上記図 7 の表面酸化窒化アルミニウム製サセプタにおいて、プラズマ処理後の表面状態を示す SEM 写真である。

【図 11】本図は、実施例 2 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 12】本図は、図 11 の SEM 写真のスケッチである。

【図 13】本図は、実施例 2 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面の TEM 写真である。

【図 14】本図は、図 13 の TEM 写真のスケッチである。

【図 15】本図は、比較例 1 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 16】本図は、図 15 の SEM 写真のスケッチである。

【図 17】本図は、比較例 2 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の SEM 写真である。

【図 18】本図は、図 17 の SEM 写真のスケッチである。

【図 19】本図は、比較例 1 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の断面の TEM 写真である。

【図 20】本図は、図 19 の TEM 写真のスケッチである。

【図 21】本図は、比較例 2 で得られた表面に酸化物層を有する窒化アルミニウム基板の酸化物層の表面の TEM 写真である。

【図 22】本図は、図 21 の TEM 写真のスケッチである。

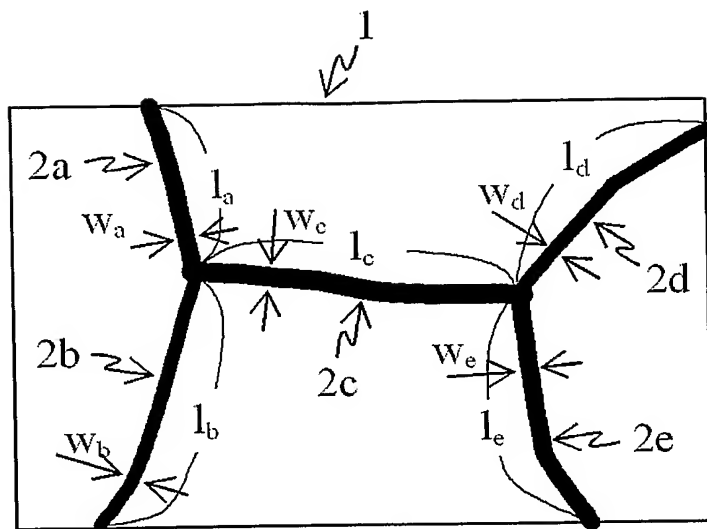
【符号の説明】

【0096】

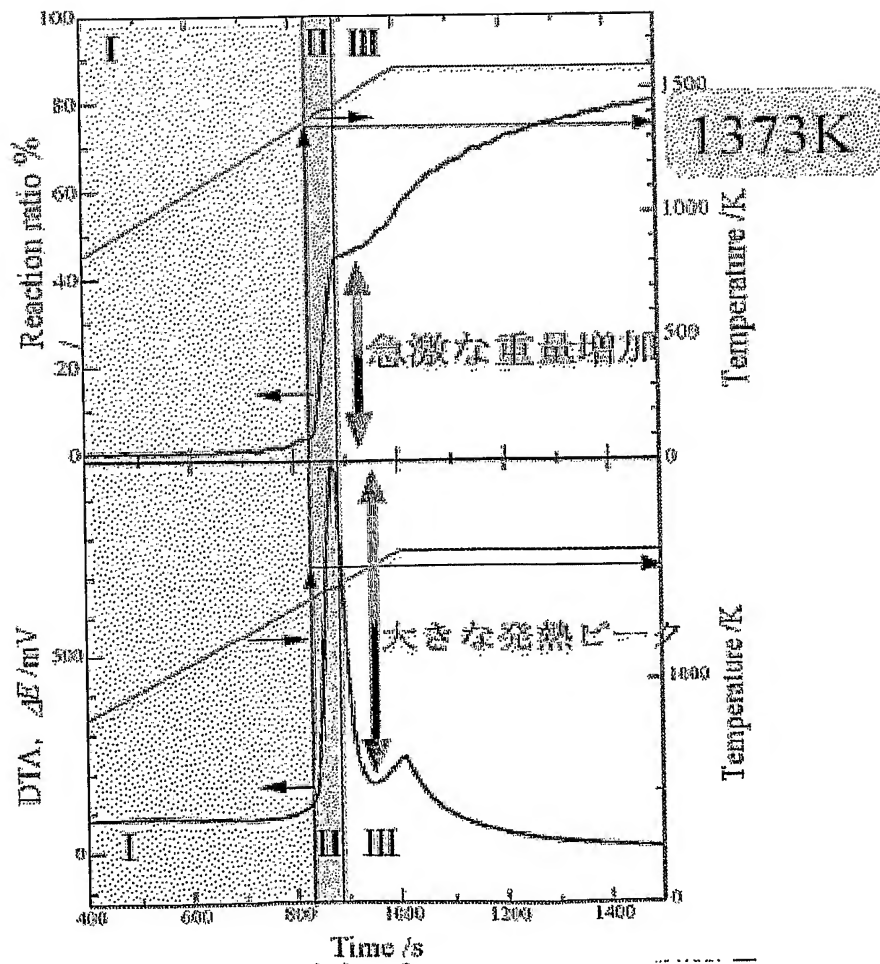
- 1 . . . 分岐を有するクラック
- 2 a ~ 2 e . . . クラックユニット
- l a ~ l e . . . 各クラックユニットの長さ
- w a ~ w e . . . 各クラックユニットの最大幅

【書類名】 図面

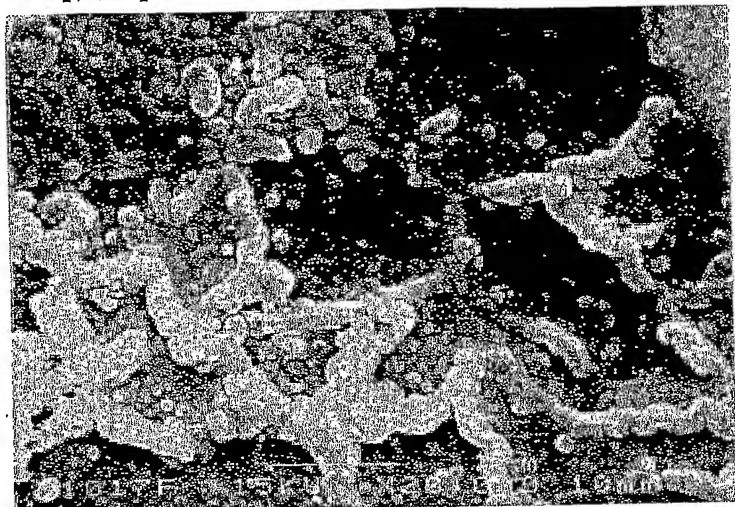
【図 1】



【図 2】

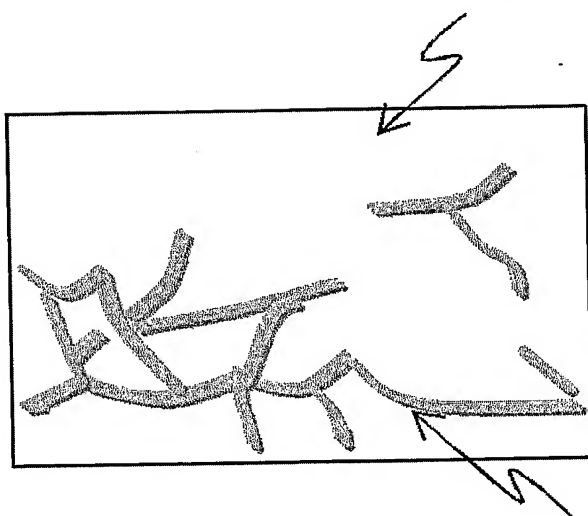


【図 3】



【図 4】

酸化物層表面

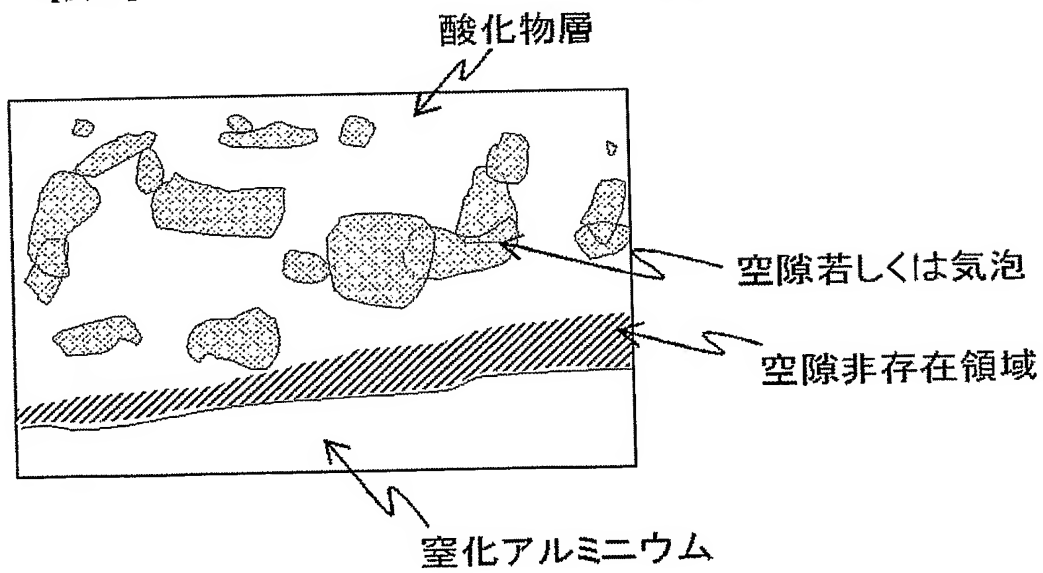


隆起したスジ状模様

【図 5】

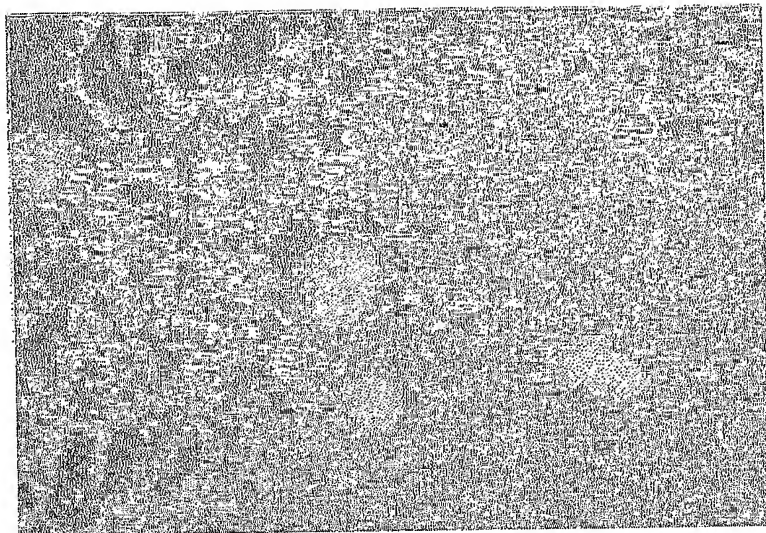


【図 6】

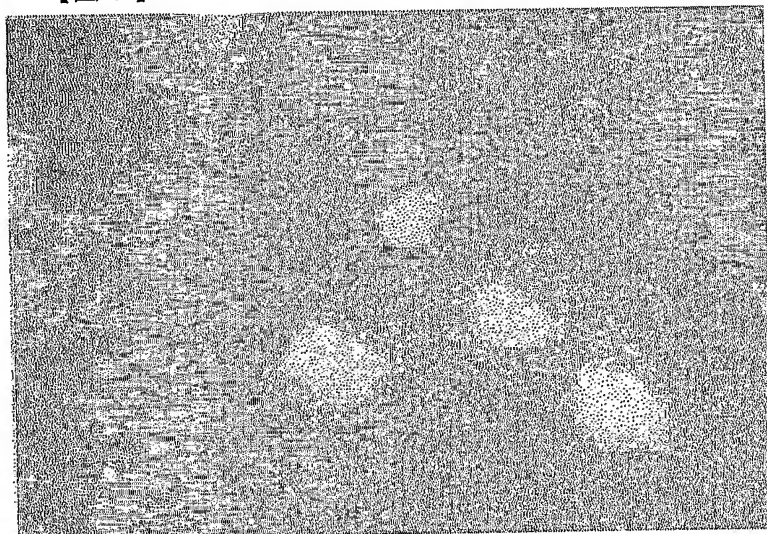




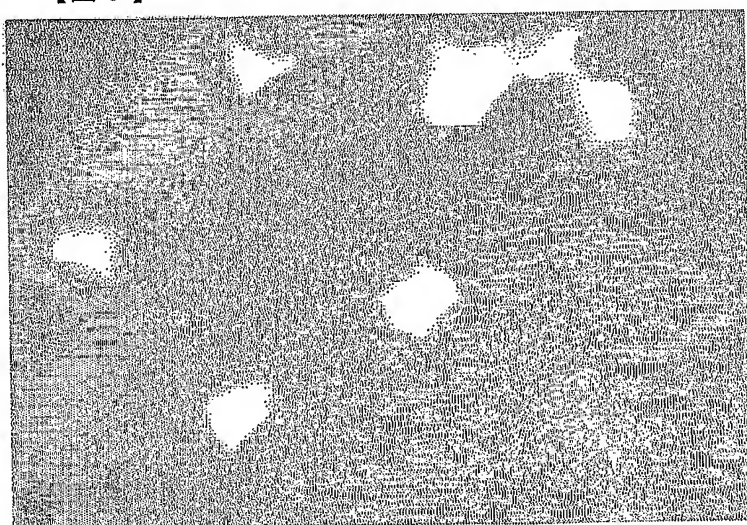
【図 7】



【図 8】

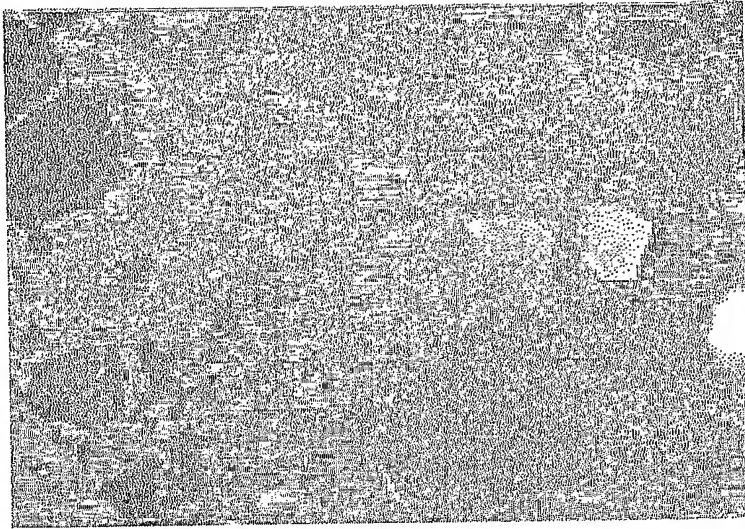


【図 9】

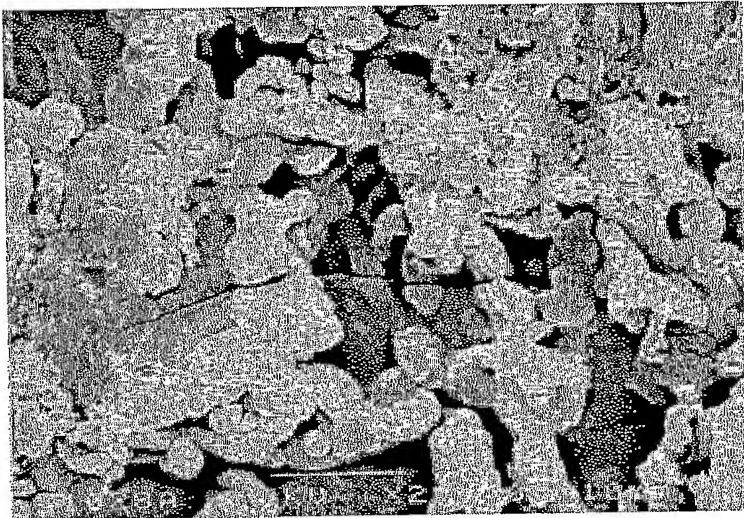




【図 10】

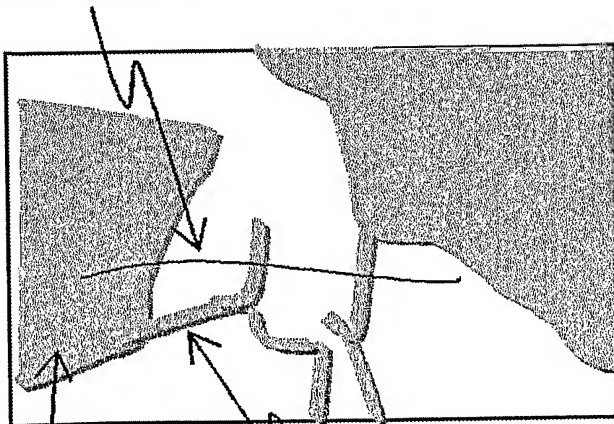


【図 11】



【図 12】

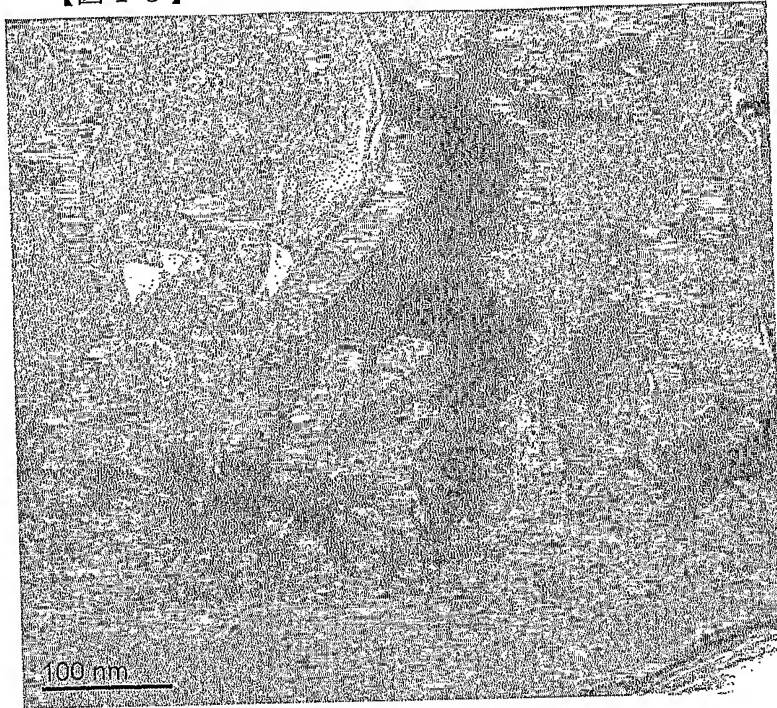
枝分かれのない幅の細いクラック



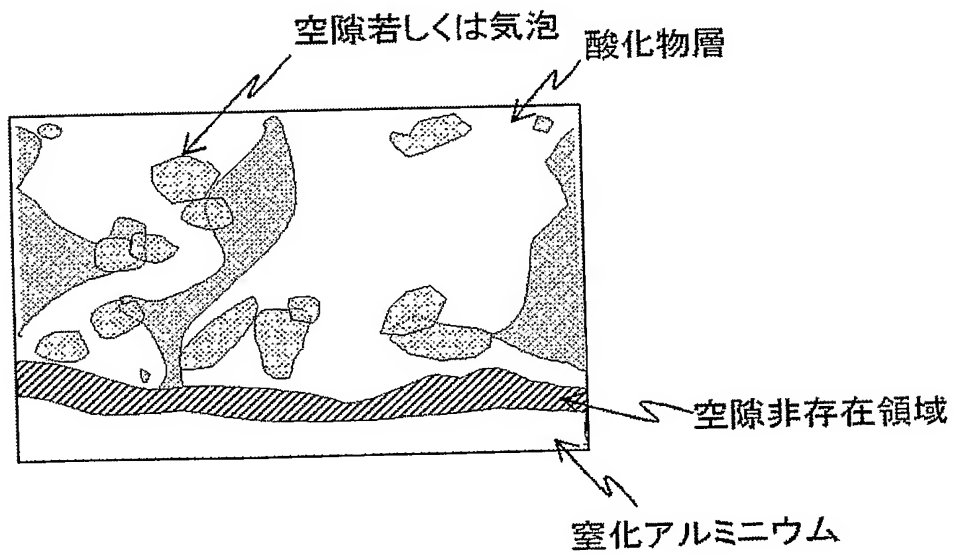
隆起した部分

隆起したスジ状模様

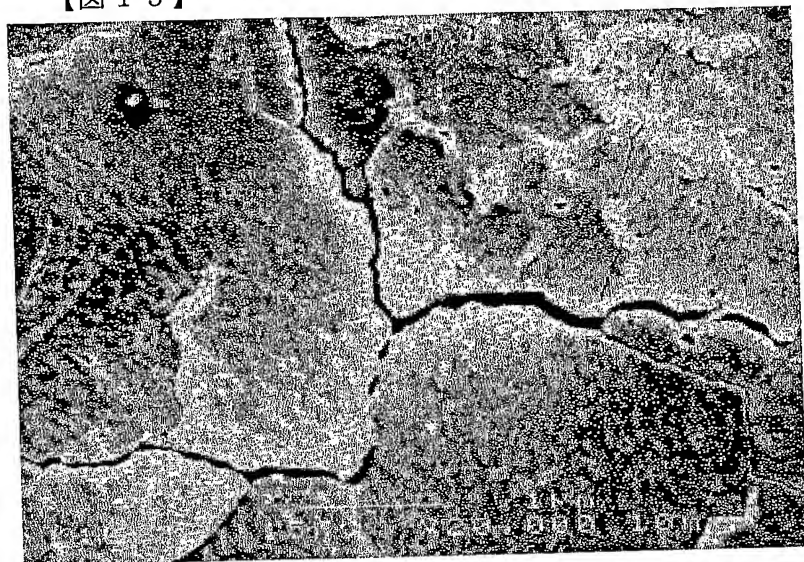
【図 13】



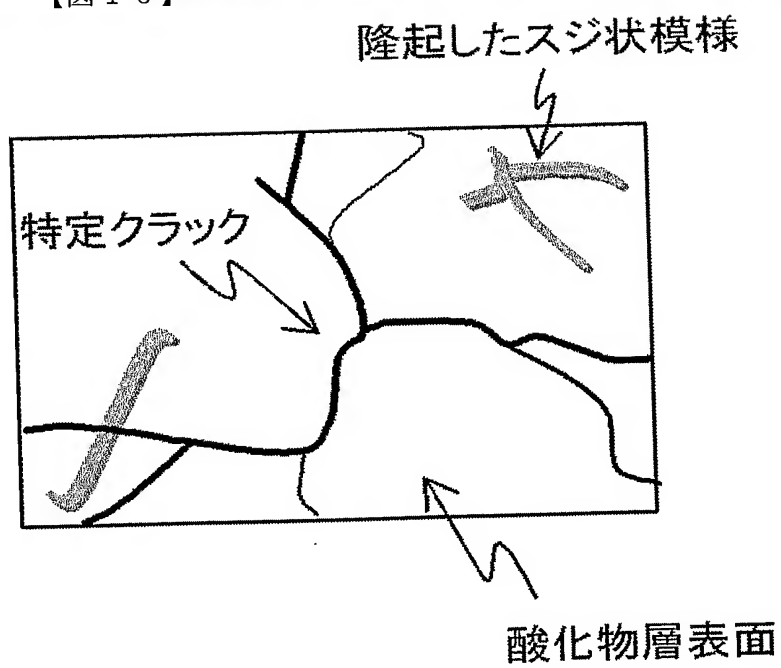
【図 14】



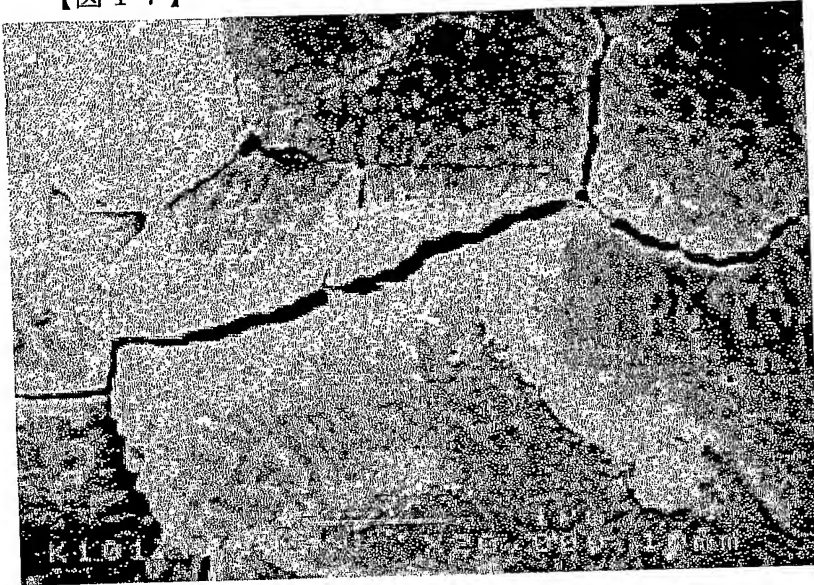
【図 15】



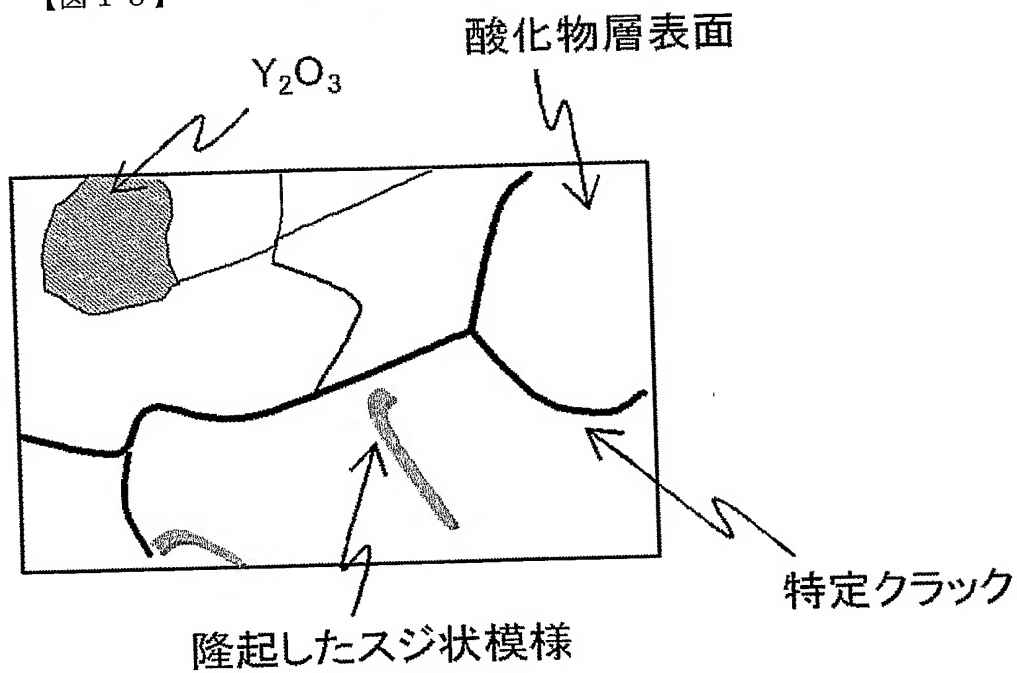
【図 16】



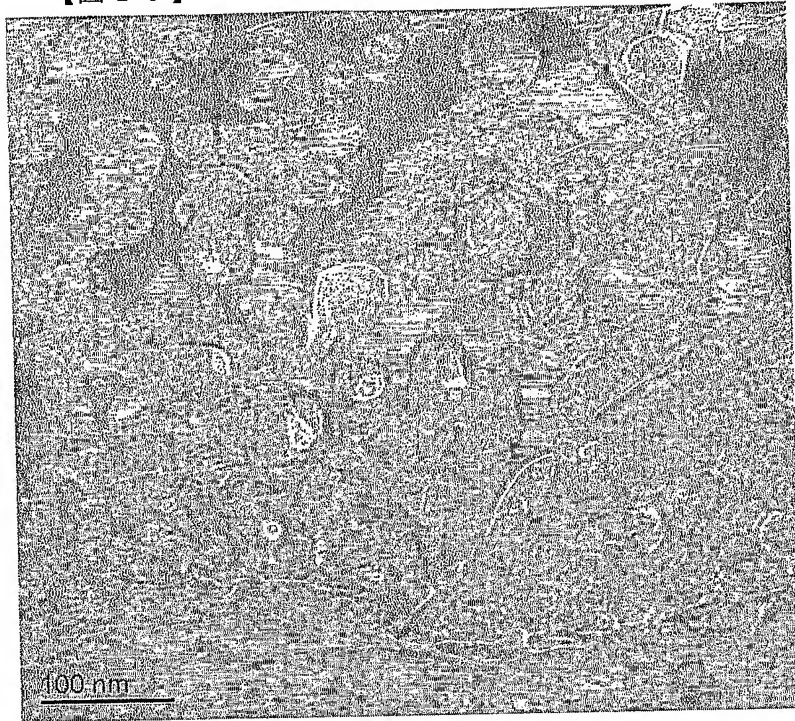
【図 17】



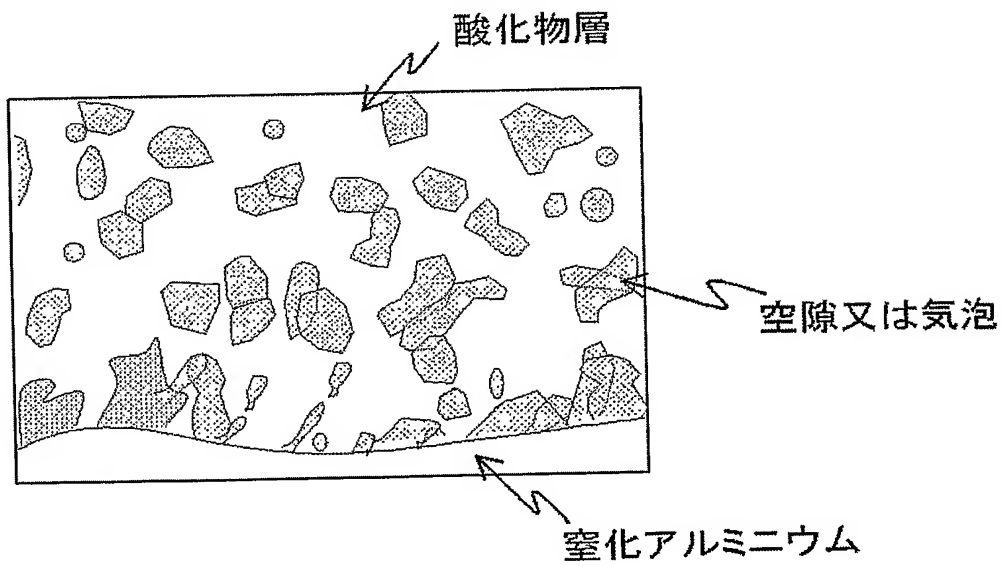
【図 18】



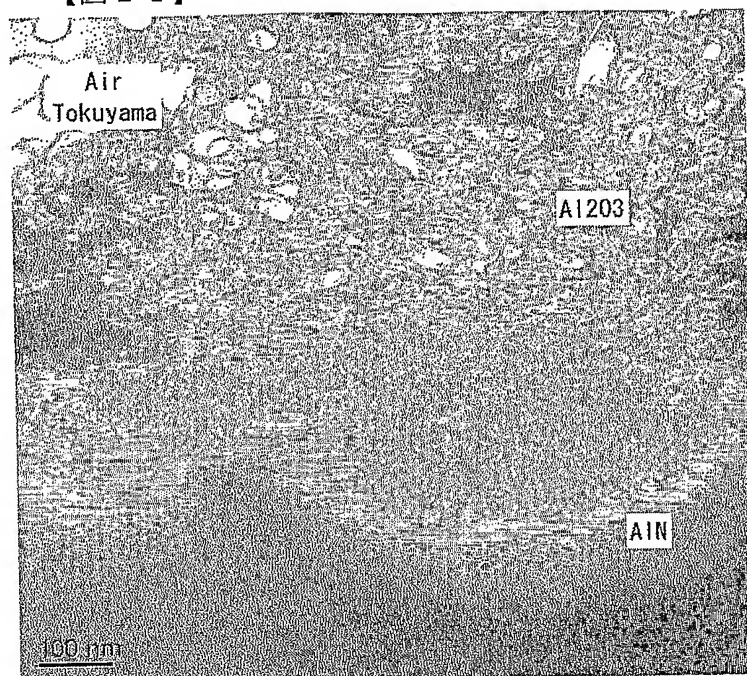
【図 19】



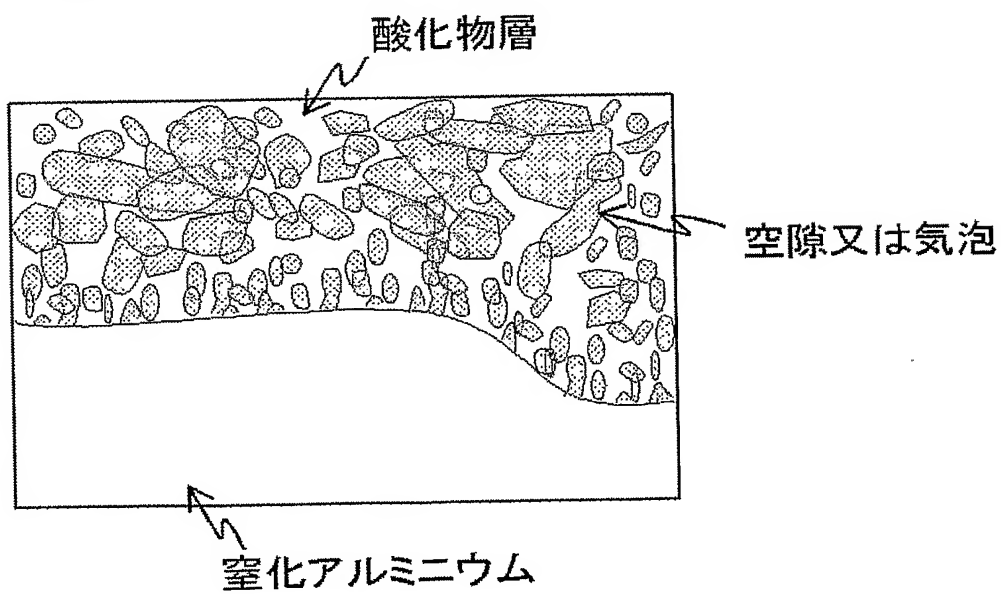
【図 20】



【図 21】



【図 22】





## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 表面に酸化物層を有する窒化物セラミックスにおいて、酸化物層の緻密性を向上させてプラズマに曝されても、セラミックス表面にパーティクルが発生せず、また、高い形状安定性を維持している優れた耐プラズマ性部材を提供すること。

【解決手段】 プラズマに曝される面に形成されている金属または半金属元素と同一の元素の酸化物からなる酸化物層が、分岐を有するクラックであって、当該分岐を有するクラックを互いに隣り合った分岐点間のクラックユニット及び端部から直近の分岐点までのクラックユニットに分割した場合において、各クラックユニットの長さ及び最大幅を夫々  $l$  (nm) 及び  $w$  (nm) としたときに、当該分岐を有するクラックを構成する全クラックユニットの  $w/l$  の平均値が 0.02 以上となる分岐を有するクラックが実質的に存在しないことを特徴とする前記耐プラズマ性部材。

【選択図】 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-199974
受付番号	50401139525
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成16年 8月19日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成16年 7月 7日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000003182
【住所又は居所】	山口県周南市御影町 1 番 1 号
【氏名又は名称】	株式会社トクヤマ
【特許出願人】	
【識別番号】	899000013
【住所又は居所】	東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1
【氏名又は名称】	財団法人理工学振興会



特願 2 0 0 4 - 1 9 9 9 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 1 8 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町 1 番 1 号

氏 名

株式会社トクヤマ

特願 2 0 0 4 - 1 9 9 9 7 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 8 9 9 0 0 0 0 1 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 9 月 1 7 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

氏 名 財団法人理工学振興会